

XP-002235002

AN - 1993-021908 [03]

AP - JP19910019152 19910121 JP19910019152 19910121; [Previous Publ. J04348188]

CPY - MITP

DC - H02 H06 J01 M25

DR - 0306-U 0862-U 1518-U 1948-U

FS - CPI

IC - B01J20/26 ; B01J41/04 ; C10G25/02

MC - H04-A02 J01-D04 M25-B03 M25-G15

PA - (MITP) MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD

PN - JP4348188 A 19921203 DW199303 C10G25/02 003pp

- JP2873102B2 B2 19990324 DW199917 C10G25/02 003pp

PR - JP19910019152 19910121

XA - C1993-009875

XIC - B01J-020/26 ; B01J-041/04 ; C10G-025/02

AB - J04348188 In the removal of mercury and its cpds. from a hydrocarbon oil, sulphur ions are adhered to an anion exchange resin and the oil is contacted with the resin.

- Sulphur ions are typically adhered to the resin by dissolving a sulphur ion source, such as NaSH, K₂S, Na₂S or (NH₄)₂S, in water and passing the soln. through the column packed with the resin. After sufficient adhesion, the resin is pref. washed until no sulphur ions are leached out and washed further with 80 vol.% methanol. The higher the column temp., the higher the sulphur retention of the resin, so that the column is pref. warmed to 30-80 deg.C. Hydrocarbon oils include benzene, toluene, gasoline, light oil and natural gas condensate.

- USE/ADVANTAGE - The method removes mercury and its cpds, efficiently. The method reduced the mercury content from original 400 w/v ppb to final 10 w/v ppb or lower.

AW - MERCURY

AKW - MERCURY

IW - REMOVE MERCURY@ COMPOUND HYDROCARBON OIL CONTACT ANION EXCHANGE RESIN CONTAIN SULPHUR ION

IKW - REMOVE MERCURY@ COMPOUND HYDROCARBON OIL CONTACT ANION EXCHANGE RESIN CONTAIN SULPHUR ION

NC - 001

OPD - 1991-01-21

ORD - 1992-12-03

PAW - (MITP) MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD

TI - Removal of mercury@ and its cpd. from hydrocarbon oil - by contacting with anion exchange resin contg. sulphur ions

THIS PAGE BLANK

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-348188

(43)公開日 平成4年(1992)12月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 25/02		6958-4H		
B 0 1 J 20/26	E	8516-4G		
41/04	H	8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21)出願番号	特願平3-19152	(71)出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成3年(1991)1月21日	(72)発明者	荒川 幸治 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】 炭化水素油中の水銀および水銀化合物の除去方法

(57)【要約】

【目的】炭化水素油に含まれる水銀および水銀化合物を簡便な手段によって除去する。

【構成】陰イオン交換樹脂にイオウイオンを付着させた後、該陰イオン交換樹脂に、炭化水素油を接触させることを特徴とする、炭化水素油中の水銀および水銀化合物の除去方法。この方法によって、効率よく簡便に水銀および水銀化合物を十分に除去することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陰イオン交換樹脂にイオウイオンを付着させた後、該陰イオン交換樹脂に、炭化水素油を接触させることを特徴とする、炭化水素油中の水銀および水銀化合物の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化水素油中の水銀および水銀化合物の除去方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】原油および天然ガスに含まれているコンデンセートには、一部の産地のものから数十ppbオーダーの水銀および水銀化合物が存在することが知られている。これらの水銀化合物は、銅等の金属材料と容易にアマルガムを生成して、石油精製処理や化学原料として利用する際の触媒反応における触媒の活性低下、化学機器に用いられる金属材料の腐食、強度低下等を起こす原因となる。この水銀および水銀化合物の除去方法としては、活性炭を用いて吸着除去する方法、または銅、アルミニウムおよびこれらの化合物との接触により除去する方法が試みられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、活性炭を用いて吸着除去する方法では、炭化水素油がベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類であると、水銀および水銀化合物を十分に除去することができない。また、銅、アルミニウムおよびこれらの化合物との接触により、水銀および水銀化合物を除去する方法では、その処理に高温を要するため、装置も複雑であり、コスト上も問題である。本発明は、上記のような従来の課題を解決し、簡便な手段によって、効率よく炭化水素油から水銀および水銀化合物を除去する方法を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、上記のような課題を解決することができた。すなわち、本発明は、陰イオン交換樹脂にイオウイオンを付着させた後、該陰イオン交換樹脂に、炭化水素油を接触させることを特徴とする、炭化水素油中の水銀および水銀化合物の除去方法を提供するものである。

【0005】以下に、本発明をさらに詳細に説明する。本発明によって水銀および水銀化合物を除去できる炭化水素油とは、あらゆる炭化水素油であって、とくに限定するものではない。例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素油、ガソリン、軽油、天然ガスコンデンセート等を挙げることができる。本発明で使用するこのできる陰イオン交換樹脂の種類は、スチレン系強塩基性イオン交換樹脂であれば、とくに限定するものではないが、例えば、三菱化成製ダイヤイオンSAシリーズ等を挙げる

表 1

ことができる。

【0006】上記のような陰イオン交換樹脂を常法によって洗浄した後、カラムに充填して、さらにイオウイオンを付着させる。その付着方法としては、陰イオン交換樹脂にイオウイオンが付着することができれば、いかなる方法であってもよいが、例えば、イオウイオンを付着させる方法としては、例えばNaSH、K₂S、Na₂S、(NH₄)₂S等を水に溶解し、これをカラムに通す方法等を挙げることができる。陰イオン交換樹脂に、イオウイオンを十分量付着させた後、イオン交換水で該イオンが溶出しなくなるまで樹脂を洗浄し、さらに十分量の80容量%のメタノールで樹脂を洗浄するのがよい。

【0007】また、カラム温度としては、陰イオン交換樹脂の温度が高いほど、イオウイオンの保持力が高いので、カラムを加温することが望ましい。一般的に、本発明の全工程にわたり、カラム温度は、通常室温～90℃、好ましくは30～80℃がよい。上記のような条件で調整した陰イオン交換樹脂およびカラムに、炭化水素油を接触させることにより、水銀および水銀化合物を除去することができる。

【0008】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに説明する。

実施例1

(炭化水素油の調製)炭化水素油として、n-ヘプタン40容量%、イソオクタン55容量%およびトルエン5容量%からなる混合物に対し、水銀として400w/vppbとなるように塩化水銀(II)を添加した。

(陰イオン交換樹脂カラムの調製)下部にテフロン製のコックを備え且つカラム恒温槽を備えた、内径20mmのガラス製カラムに、陰イオン交換樹脂(三菱化成製ダイヤイオンSA-10A)を樹脂の高さが250mmとなるように充填した。これに5w/w%のNa₂Sの水溶液を300ml、1ml/分のカラム流速で流し、イオウイオンを付着させた。付着が完了した後、3～5ml/分のカラム流速でイオン交換水を流し、溶出する水が酢酸鉛試験紙を黒変させなくなるまで樹脂を洗浄し、水溶性のイオウイオンを除去した。さらに80容量%のメタノール100mlで洗浄し、イオン交換樹脂に残存する水を除き、炭化水素油が陰イオン交換樹脂と十分接触するようにした。上記のように調製したイオウイオンが付着した陰イオン交換樹脂カラムを、カラム恒温槽によってカラム温度を20℃、35℃、50℃および65℃に保温し、上記のように調製した炭化水素油を1ml/分のカラム流速でカラム頭部から200ml流した。カラム下部で捕集した炭化水素油中の水銀含有量を、原子吸光法により分析した。その結果を表1に示す。

【0009】

【表1】

カラム温度(℃)	水銀含有量(w/vppb)
20	90
35	40
50	10
65	<10

無カラム処理

400

【0010】実施例2

(炭化水素油の調製)炭化水素油として、n-ヘプタン40容量%、イソオクタン55容量%およびトルエン5容量%からなる混合物に対し、水銀として400w/vppbとなるように塩化水銀を添加した。

(陰イオン交換樹脂カラムの調製)下部にテフロン製のコックを備え且つカラム恒温槽を備えた、内径20mmのガラス製カラムに、陰イオン交換樹脂(三菱化成製ダイヤイオンSA-10A)を樹脂の高さが250mmとなるように充填した。これに個別に5w/w%の Na_2S 、 NaSH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ および K_2S 水溶液をそれぞれ300ml、1ml/分のカラム流速で流し、イオウイオンを付着させた。付着が完了した後、3~5ml/分のカラム流速*

10*でイオン交換水を流し、溶出する水が酢酸鉛試験紙を黒変させなくなるまで樹脂を洗浄し、水溶性のイオウイオンを除去した。さらに80容量%のメタノール100mlで洗浄し、イオン交換樹脂に残存する水を除き、炭化水素油が陰イオン交換樹脂と十分接触するようにした。上記のように調製したイオウイオンが付着した陰イオン交換樹脂カラムを、カラム恒温槽によってカラム温度を50℃に保温し、上記のように調製した炭化水素油を1ml/分のカラム流速でカラム頭部から200ml流した。カラム下部で捕集した炭化水素油中の水銀含有量を、原子

20 吸光法により分析した。その結果を表2に示す。

【0011】

【表2】

表 2

使用したイオウ化合物	水銀含有量(w/vppb)
Na_2S	15
NaSH	10
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	<10
K_2S	15

無カラム処理

400

【0012】実施例3

実施例1と同様に調製した陰イオン交換樹脂カラムを35℃に保温し、これに水銀200w/vppbを含む天然ガスに同伴されるコンデンセート200mlを1ml/mlのカラム流速で流した。溶出した炭化水素油中の水銀含有量を原子吸光法で分析した結果、25w/vppbであった。

【0013】実施例4

実施例3で使用したコンデンセートに低沸点成分があり、35℃をこす保温では、イオン交換樹脂カラム内に気泡を生じ、流れが不均一となった。このためコンデン

40 【0014】

【発明の効果】本発明によって、簡便な手段で、効率よく炭化水素油から水銀および水銀化合物を除去することができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)